

ONTROL AGENTS AND DIPHENOLIC CROSSLINKING AGENTS POWDERED COATING COMPOSITION OF UNSATURATED GLYCIDYL COPOLYMER FLOW C

Patent number: JP48028550

Publication date: 1973-04-16

Inventor: -

Applicant: -

Classification:

- **international:** C08F37/18

- **european:**

Application number: JP19720081530 19720816

Priority number(s): US19710172228 19710816

Also published :



US3758634 (A)

NL7211185 (A)

FR2149362 (A)

BE787557 (A)

SE378836 (B)

Abstract not available for JP48028550

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

優先権主張
国名：アメリカ合衆国
出願年月日：1971年8月16日
出願番号：第172228号



特許願

昭和47年8月16日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

ジフェノール架橋剤を含む粉体塗装組成物

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国ミシガン州ディアボーン・ハイツ・クロニン・ドライブ657
氏名 サントーク・エス・ラバナ(ほか1名)

3. 特許出願人

国籍 アメリカ合衆国
住所 アメリカ合衆国ミシガン州ディアボーン・ザ・アメリカン・ロード(番地なし)
名称 フォード・モーター・カンパニー
代表者 デイ・アール・ジョリフィ

4. 代理人

代理人 〒100
住所(居所) 東京都千代田区大手町2丁目8番地
新大手町ビル938号室
TELE: 261-1526
方舟

氏名(名称) 弁護士エルマー・イー・ウエルティ ④
47 081530

明細書

1. 異明の名称

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 48-28550

⑬公開日 昭48.(1973)4.16

⑫特願昭 47-81530

⑭出願日 昭47.(1972)8.16

審査請求 有 (全18頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

7202 48	250)C142.181
6532 48	24 FD
6660 48	250)A271.3
5821 48	250)C318.3
7243 48	250)C178
6348 45	260)C162.11

量をなす量、

動制御剤でありその量は混合物の少くとも 0.05 重量%をなす。流動制御剤は少くとも 1000 の分子量 (M_n) を持つポリマーである。流動制御剤は又、粉体塗装組成物の焼付温度に於てコポリマーより小さい値の表面張力を持つ。

* * * *

表面のペイント塗装に用いる粉体塗装組成物が非常に望まれている。例えば1958年10月21日に公開された米国特許第2,857,354号明細書に示されたペイント系の如き液体ペイント系に用いる溶媒は必要ではないから、粉体塗装組成物は望ましい。粉体塗装組成物は加熱により硬化し、その際外囲環境にあるにしても殆ど揮発性物質を与えない。勿論このことは、液体ペイントビヒクルをペイント乾燥の間に揮発させなければならぬ液体ペイント系とは実質的に相違する。もとより液体ビヒクルの揮発は揮発性物質を外囲環境に持込む。

本発明は、物品に保護性装飾性塗膜の仕上げ面

(3)

- 8500 の範囲の数平均分子量 (\bar{M}_n) を持つ
をコポリマーが得られる割合のメタクリル酸グリ

開昭48-28550(2)
を与えるに適した粉体塗装組成物に向けられたものである。本発明の組成物により生ずる塗膜は、先行技術の液体ペイント系で得られる塗膜にあらゆる点で匹敵するものである。米国特許第2,857,354号に公開された液体ペイント系は一見本発明の粉体塗装組成物に似たものであるが、事実上実質的に可成り異なつたものである。この相違について本明細書の末尾に完全に説明する。

本発明は粉体塗装組成物を目指したものである。特に本発明は、架橋剤としてジカルボン酸のみを用いる粉体塗装組成物より、貯蔵寿命が長く非ケーリング性であり、金属性装置に対し腐食性が少なく、金属アルミニウム顔料と共に用いるにはより良好であり、加熱により硬化しうる粉体塗装組成物に向けられたものである。適当に焼付され硬化されたとき、本発明の粉体から得られる塗膜は良い光沢と耐衝撃性と耐溶剤性を持つ。本発明の教えに従つて形成される粉体塗装組成物は数種の原料の緊密な混合物より成る。混合物の第一の原料は、40-90°Cの範囲のガラス転移温度と2500

(4)

れた顔料の種類と焼付塗膜に望まれる光沢とに従つて、今混合物の約60-70%を用いた大半顔料を

ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ラウリル)、及びポリ(メタクリル酸イソデシル)である。

又流動制御剤は、混合物中に用いられたコポリマーより小さい表面張力を粉末の焼付温度で持つ
弐素化ポリマーであつてもよい。流動制御剤が弐素化ポリマーである場合に好適なものは、ポリエチレングリコール或はポリブロピレングリコールと弐素化脂肪酸のエステル類である。例えば2500
を越える分子量のポリエチレングリコールとベルフルオルカブリル酸のエステルは有用な流動制御
剤である。

混合物を形成するすべてのコポリマー中に用いられるメタクリル酸グリシル・モノマーに加えて
用いられる他のモノマーは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、ア
クリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、ステレン、 α -メチルステレン、メタクリロニトリルである。メタクリル酸グリシルとエチレン不飽和モノマー類を混合し、粉体塗装混合物とし

(8)

て前記のガラス転移温度と分子量を持つコポリマ

止剤を用いることができる。例えば、粉体塗装組

(7)

重量の残りはエチレン不飽和モノマーから形成される。

メタクリル酸グリシジルと共にコポリマーを形成するに用いられる好適エチレン不飽和モノマーは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルである。ステレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルの如き適当な改質用モノマーを前記好適モノマーと共に用いることができる。前記改質用モノマーを用いるときには、その量はコポリマーの約0重量%から約35重量%を越えない。従つてメタクリル酸グリシジルと共に前記好適エチレン不飽和モノマーを用いてコポリマーを形成させるとときには、コポリマー中のメタクリル酸グリシジルは約8-25重量%であり改質用モノマーは約0重量%から約35重量%を越えない量であり、好適モノマーは約92-40重量%である。

本発明の詳細な教えに従えば、粉体塗装組成物のコポリマーは、メタクリル酸グリシジル、メタ

(11)

クリル酸メチル、及びメタクリル酸ブチルより形成される。この例では、コポリマー中のメタクリル酸グリシジルは約8重量%より約25重量%を越えない量であり、メタクリル酸メチルの量は約25-60重量%であり、コポリマーの残余はメタクリル酸グチルである。

メタクリル酸グリシジルのコポリマー類は種々の方法でつくることができる。一般には重合反応を誘起するに遊離基開始剤が必要である。このような遊離基開始剤の多数のものが当業界に知られ、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*tert*-ブチルヒドロペルオキンド、アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキンド、過酸化イソブチリル、ペルオキシジカルボン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、ペルオキシジカルボン酸ジイソプロピル、ペルオキシビハリン酸*tert*-ブチル、過酸化デカノイル、アゾーピス(2-メチルブロピオニトリル)等がある。メタクリル酸グリシジル・コポリマーが溶解しうる溶剤を用いて、重合を溶液中で行わせることが好適である。トルエン、キシ

(12)

レン、ジオキサン、ブタノン(エチルメチルケト)

於て3%より少ない揮発する物質を含むようにす

ジオキシジフェニルスルホン、1,1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン、2,2'-ジフェノール、4,4'-ジフェノール、1,3-ジオキシナフタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4,4'-ジオキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジオキシジフェニルオキシド、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたジフェノールである。

本発明の粉体塗装組成物の個々のものを形成させるには流動制御剤も含ませる。流動制御剤は個々の粉体塗装組成物の少くとも0.05重量%を成す。流動制御剤は一般に個々の粉体塗装組成物の約4重量%を越えないものである。一般には、流動制御剤は少くとも1000の分子量(M_n)を持つポリマーである。更に流動制御剤は、粉体塗装組成物の焼付温度に於て、該組成物の形成に用いられたコポリマーより小さい表面張力を持つものである。

粉体塗装組成物中に流動制御剤として用いられ

(15)

肪酸のエステル類がある。2500を超える分子量のモノマーがリード・ポリマー

特開昭48-28550(5)
る物質の一つの種類は、組成物のコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーである。流動制御剤として好適なアクリルポリマーの一例はポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)である。流動制御剤として用いるアクリルポリマーは、アクリル酸エステルモノマー或はメタクリル酸エステルモノマーを既知の遊離基開始剤を用い塊状重合させるか或は適當な溶剤中で重合させることによりつくることができる。開始剤の量と重合条件は、形成されたポリマーが1000より大きい分子量(M_n)を持つよう選ばれる。アクリル酸エステルポリマーの好適分子量範囲は約5000より上である。最適範囲は6000-20,000である。

アクリル酸エステルポリマー流動制御剤が好適であるが、弗素化ポリマーも粉体塗装組成物に対し流動制御剤として働くことが見出された。そのような弗素化ポリマーとしてはポリエチレングリコール或はポリブロビレングリコールと弗素化脂

(16)

ルアンモニウム、塩化(或は臭化或は沃化)テト

個々の粉体塗装組成物に使用される触媒は、一般に室温で固体であり、50-200℃の融点を持つものである。既に特定したように、粉体塗装組成物中の触媒の量は、該組成物の全重量を基準として0.05-1.0重量%である。更に触媒は少くとも1分で10分を越えないゲル化時間を生ずるものである。一般に、組成物の好適ゲル化時間は、組成物の焼付温度に於て1分乃至約10分の範囲にある。

本発明の個々の粉体塗装組成物は静電塗装方法により被塗体に施すことができるものであるから、組成物の付着が適切に起るよう、組成物中に小重量%の帯電防止剤を含ませることが好適である。具体的に云えば、帯電防止剤は粉体組成物の全重量の0.05-1.0重量%の範囲の量で含まれる。適当な帯電防止剤としては、前に挙げた触媒としても働くテトラアルキルアンモニウム塩があるが、これらのみに限られるものではない。他の適当な帯電防止剤としては、例えばジブチル・ポリ(オキシエチレン)構酸エステルの如きアルキル・ポ

(19)

1.0重量%の酸化チタン(緑色)、5重量%のキ

リ(オキシエチレン)構酸エステル類、例えはエチル・ベンジル・ポリ(オキシエチレン)構酸エステルの如きアルキル・アリール・ポリ(オキシエチレン)構酸エステル類、ポリエチレンイミン、ポリ(2-ビニルピロリドン)、塩化ビリジニウム、ポリ(塩化ビニルビリジニウム)、ポリビニルアルコール、或は無機塩類がある。

本発明の個々の粉体塗装組成物に適当な色調を与えるために顔料を含ませることができる。一般に顔料は粉体塗装組成物の全量の約6-35重量%をなす。粉体塗装組成物に適当な顔料としては、30重量%の塩基性シリコクロム酸鉛(橙色)、30重量%の酸化チタン(白色)、15重量%の酸化チタンと10重量%の群青(青色)、7重量%のフタロシアニンブルーと10重量%の酸化チタン(青色)、7重量%のフタロシアニングリーンと10重量%の酸化チタン(緑色)、7重量%のフェリット黄と10重量%の酸化チタン(黄色)、6重量%のカーボンブラック顔料(黒色)、10重量%の鉄黒(黒色)、8重量%の酸化クロムと

(20)

々に加えた。トルエンの容器の頂部には凝縮器を

臭化テトラブチルアンモニウム	0.2部
ポリ(アクリル酸ラウリル)(Mn=10,000)	0.5部
酸化チタン	3.0部

これらの物質をボールミル中で2時間混合した。得られた混合物を5分間85-90℃でロールで混練りした。得られた固体をボールミルで摩擦し140メッシュの網を通るものとした。

このようにして得られた粉末は本発明の粉体塗装組成物である。この粉末を、50KVの荷電電圧で操作する静電粉末スプレーガン(electrostatic powder spray gun)を用いて電気的に接地された鋼パネルにスプレーした。スプレーの後パネルを20分間175℃に加熱した。

パネル上に得られた塗膜は鋼パネルによく密着し、良好な衝撃強度を持つものであつた。又塗膜を、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅のパネル上に施した。その密着性は良好であつた。得られた塗膜は、トルエン、ガソリン、ブタノン、メタノールに不溶であつた。

(23)

つものであつた。得られたコポリマー100部を、ジオキシジフェニルスルホン10.5部を用いた点

実施例1の操作を繰返した。併ながらコポリマーの形成は、8重量%のメタクリル酸グリシジルと52重量%のメタクリル酸メチルと40重量%のメタクリル酸ブチルの混合物で始めた。3重量%の触媒AIBNを用いた。実施例1の操作に従つたとき得られたコポリマーは58℃のガラス転移温度と4000の分子量を持つものであつた。

得られたコポリマー100部を、ビスフェノールA 6.4部を用いた点を除いて、実施例1と同じ添加成分と混合した。粉体塗膜を種々の材質に施した後得られたペイント塗装パネルの品質は実施例1で得られたものとほぼ同じであつた。

実施例3

メタクリル酸グリシジル12重量%、メタクリル酸メチル8重量%、メタクリル酸ブチル40重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。3重量%の触媒AIBNを用い、実施例1と同様にモノマー混合物を処理した。得られたコポリマーは56℃のガラス転移温度と4000の分子量を持

(24)

ビスフェノールA /	17.5部
恒温テトラブチルアンモニウム	0.5部

IBNを用いた。得られたコポリマーは53℃のガラス転移温度と2000の分子量を持つものであつた。

得られたコポリマー-100重量部を次の物質と混合した。

ジオキシジフェニルスルホン	1.98部
2-メチル-4-エチル-1-ミダゾール	0.05部
ジブチル・ポリ(オキシエチレン)焼酸エステル	0.05部
ポリ(メタクリル酸イソドデシル)	1部
酸化チタン	1.0部
フタロシアニンブルー	7部

粉体塗装組成物は実施例1で述べた工程段階に従つて得られた。粉体塗装組成物を一連の試験パネルに施し、実施例1と同温、同時間で焼付した。種々の試験パネル上に得られた塗膜は、密着性、外観、衝撃性質に関し貧弱なものであつた。

実施例6

メタクリル酸グリシジル15重量%、アクリル酸ブチル20重量%、メタクリル酸メチル65重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマ

(27)

ーはコポリマーを生ずるよう実施例1のように反応させた。1重量%の触媒IBNを用いてモノマー混合物を反応させコポリマーを形成させた。コポリマーは65℃のガラス転移温度と3000の分子量を持つものであつた。

得られたコポリマー-100重量部に次の物質を加えた。

2,2'-ビス(4-オキシエニル)-ブタン	1.27部
トリエチレンジアミン	0.1部
塩化テトラエチルアンモニウム	0.5部
ポリ(メタクリル酸ラウリル)(Mn=6000)	2部
フタロシアニングリーン	7部
酸化チタン	1.0部

上記の物質を粉体塗装組成物をつくるために実施例1のように処理した。粉体塗装組成物を実施例1のように試験パネルに施し、15分間150℃の温度でパネル上で焼付した。

得られた塗膜は鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅に良好な密着性を持ち、トルエン、ガソリン、メタノール、ブタンに不溶であ

(28)

つた。

実施例7

ル上で焼付された粉体塗膜の密着性は良好であつた。

した。

実施例 9

メタクリル酸グリシジル 1.5 重量%、メタクリル酸メチル 3.0 重量%、アクリル酸イソブチル 2.5 重量%、 α -メチルスチレン 1.5 重量%、メタクリロニトリル 1.5 重量% の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマー混合物を実施例 1 と同じ方法で反応させた。3% の触媒 AIBN を用いた。得られたコポリマーは 16°C のガラス転移温度と 4500 の分子量を持つものであつた。

得られた摩砂コポリマー 100 重量部を次の物質に加えた。

テトラブロムビスフェノール A	29.0 部
臭化トデシル・ジメチル・(2-フェニキシ-エチル)アンモニウム	0.5 部
ベルフルオルカブリル酸ポリエチレングリコール ($M_n = 3400$)	2 部

鉄 黒	1.0 部
-----	-------

このようにつくられた混合物を実施例 1 のように処理して粉体塗装組成物とした。この粉体塗装組成物を実施例 1 のように試験パネルに施した。

(31)

特開 昭48-28550(9)

塗装されたパネルを 1.5 分間 165°C で焼付した。

各パネル上の塗膜は良好な密着性と耐溶剤性を持つていた。

参考例 10

メタクリル酸グリシジル 5 重量%、メタクリル酸メチル 5.5 重量%、メタクリル酸ブチル 4.0 重量% の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマー混合物は 6 重量% の触媒 AIBN と共に実施例 1 のように反応させた。得られたコポリマーは 55°C のガラス転移温度と 3000 の分子量を持つものであつた。

摩砂コポリマー 100 重量部を次の物質と混合した。

ビスフェノール A	4.0 部
臭化テトラエチルアンモニウム	1 部
エチル・ベンジル・ポリ(オキシエチレン)脂肪酸エステル	5 部
ポリ(アクリル酸 2-エチルヘキシル)	0.4 部
酸化クロム	8 部
酸化チタン	1.0 部

上記の混合物を実施例 1 のように処理して粉体塗

(32)

キンドレッド

4 部

装組成物を得た。粉体塗装組成物を多數の試験パ

ネルに施し、各パネルの密着性と耐溶剤性を評価した。

2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタン	187部
カプリル酸亜鉛	0.8部
ホウ化テトラブチルアンモニウム	1.0部
ポリ(アクリル酸ブチル)	2.0部
酸化鉄透明橙色顔料	4部
フレーク状金属アルミニウム	4部

前記諸成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の種々の試験パネルにスプレーした。20分間140℃の温度で粉体塗装組成物を硬化した後に各試験パネル上に得られた塗膜は、良好な品質のもので耐溶剤性耐引張性のものであり、金属の外観を示した。

実施例 13

メタクリル酸グリシジル10重量%、メタクリル酸メチル4.5重量%、メタクリル酸ブチル3.5重量%、酢酸ビニル10重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。この混合物から実施例1に大体を示したものと同じ操作に従つてコポリマーを

(35)

モノマー混合物から、実施例1に大体を示したもの

特開昭48-28550(10)
つくつた。この場合には3重量%の触媒AIBNを加えた。

摩擦コポリマー(100重量部)を次の物質に加えた。

4,4'-ジオキシフェニルオキシド	7.1部
ホウ化テトラブチルアンモニウム	2部
ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)	3.5部
カーボンブラック	6部

前記成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を種々の試験パネルにスプレーした。10分間160℃の温度で粉体塗装組成物を硬化した後に各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のものであつた。各試験パネル上に得られた塗膜は又トルエン、ガソリン、メタノール、ブタノンに不溶であつた。

実施例 14

メタクリル酸グリシジル8重量%、メタクリル酸メチル5.2重量%、メタクリル酸イソブチル10重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。その

(36)

ル酸メチル6.7重量%、メタクリル酸n-ブチル

り不溶であつた。

実施例 16

メタクリル酸グリシジル 1.5 重量%、メタクリル酸メチル 3.2 重量%、アクリル酸エチル 1.5 重量%、アクリル酸イソブチル 8 重量%、ステレン 3.0 重量% の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から実施例 1 に大体を示したものと同じ操作に従つてコポリマーを形成した。この場合には 3 重量% の触媒 AIBN を加えた。摩砂コポリマー(100 重量部)を次の物質に加えた。

1,4-ジオキシジフェニルスルフイド	1.15 部
臭化テトラエチルアンモニウム	1 部
ポリ(メタクリル酸イソデシル)($M_n=5000$)	1.5 部
酸化チタン	3.0 部

前記諸成分を共に混合し、実施例 1 の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。この粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各種試験パネル上にスプレーした。粉体塗装組成物を 140°C の温度で 15 分間硬化

(39)

成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各種試験パネル上にスプレーした。

特開 昭48-28550(11)

した後各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のもので良い密着性を持つていた。各パネル上の粉体塗装組成物は前記諸溶剤に対し耐性のあるものであつた。

実施例 17

メタクリル酸グリシジル 1.5 重量%、メタクリル酸メチル 4.0 重量%、アクリル酸 2-エチルヘキシル 1.5 重量%、α-メチルステレン 2.0 重量%、アクリロニトリル 1.0 重量% の組成のモノマー混合物をつくつた。4 重量% の触媒 AIBN を用いて、このモノマー混合物からコポリマーを形成させた。

摩砂コポリマー(100 重量部)を次の物質に加えた。

1,3-ジオキシナフタリン	9.2 部
臭化テトラエチルアンモニウム	0.1 部
ポリ(アクリル酸 2-エチルヘキシル)	2 部
酸化チタン	3.0 部

前記諸成分を共に混合し、実施例 1 の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組

(40)

酸化チタン 3.0 部

ポリ(アクリル酸ラウリル) 0.5部

酸化チタン 3.0部

前記諸成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各試験パネル上にスプレーした。粉体塗装組成物を130℃で30分間硬化した後に各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のもので、前記諸溶剤に対し耐性のあるものであつた。

実 施 例 20

メタクリル酸グリシジル15重量%、アクリル酸2-エチルヘキシル10重量%、メタクリル酸メチル50重量%、メタクリロニトリル15重量%、 α -メチルスチレン10重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から、実施例1に大体を示したものと同じ操作に従つてコポリマーを形成した。この場合には、4重量%の触媒AIBNを加えた。

摩砂コポリマー(100重量部)を次の物質に加えた。

(43)

組成物を製造しようと企てるこことにより、本発明の組成物との相違は最もよく示される。前記特許

特開昭48-28550(12)
ビス(4-オキシフェニル)-メタン 1.00部
臭化テトラエチルアンモニウム 0.5部
ポリ(アクリル酸ラウリル) 2.5部
酸化チタン 3.0部

前記諸成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各試験パネルにスプレーした。粉体塗装組成物を135℃の温度で30分間硬化した後に各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のものであつた。塗膜は又トルエン、ガソリン、メタノール、ブタノンに対し耐性のあるものでありそれらに不溶であつた。

液体ペイント系にメタクリル酸グリシジル・コポリマーとジカルボン酸架橋剤を用いることは米国特許第2,857,354号に記載されている。併ながら、本発明の粉体塗装組成物は該特許の実施例に記載された液体ペイント組成物とは実質的に異なるものである。該特許の実施例に記載された液体ペイント系から溶剤を蒸発させて粉体塗装

(44)

した。摩砂粉末の試料を金属パネル上に付着させた。摩砂粉末の試料を金属パネル上に付着させた。

に対し腐食性が少なく金属アルミニウム顔料と共に用いるにはより良好である。

本明細書に見れば本発明の多数の変法を行いうることは当業者には明白であろう。本発明の範囲内にあるすべてのそのような変法は、特許請求の範囲及び以下の諸項の記載に含めんとするものである。

以下の諸項に本発明の実施態様の要領を示す。

- (1) (i) 40 - 90℃の範囲のガラス転移温度と
2500 - 8500の範囲の分子量(\bar{M}_n)
を持つたコポリマーを生ずる割合の、メタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも約8重量%から約25重量%を越えないところのコポリマー、
- (ii) 約110 - 550の範囲の分子量を持つシフェノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8 - 11個のフェノール性水酸基を提供する量、

(47)

ル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれる
スレックスの 前記第5項記載の粉体塗装組成物

- (i) 少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、
粉体塗装組成物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーである流動制御剤の、混合物の少くとも0.5重量%をなす量、

- 前記(i)、(ii)、(iii)の混合物である粉体塗装組成物。
- (2) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て、該組成物のゲル化時間を1分より大きくする触媒の小重量%を更に含むところの、前記第1項記載の粉体塗装組成物。
 - (3) 混合物の全量の約6 - 35重量%をなす顔料を更に含むところの、前記第2項記載の粉体塗装組成物。
 - (4) 蒸電防止剤の小重量%を更に含むところの、前記第3項記載の粉体塗装組成物。
 - (5) 前記流動制御剤がコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところの、前記第2項記載の粉体塗装組成物。
 - (6) 前記流動制御剤が、ポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリ

(48)

ル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物の
一ポリマー

る流動制御剤の、混合物の少くとも約0.05重量%をなす量、
 (2) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物のゲル化時間を少くとも1分で40分を越えないものとする触媒の小重量%、
 前記(1)、(H)、(イ)、(乙)の混合物である粉体塗装組成物。

(10) 混合物の全量の約6-35重量%をなす顔料を更に含むところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(11) 帯電防止剤の小重量%を更に含むところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(12) 前記流動制御剤がコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(13) 前記アクリルポリマーが、ポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれるところの、前記第12項記載の粉体塗装組成物。

(51)

ルホン、1,1'-ビス(4-オキシフェニル)
 -シクロヘキサン-2-オクタノ-1-ニル

(14) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪酸のエステル類より成る群から選ばれる弗素化ポリマーであるところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(15) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたものであるところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(16)(1) 60-70°Cの範囲のガラス転移温度と3000-4000の範囲の分子量(M_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、メタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも約1.2重量%から約1.8重量%を越えないところのポリマー、

(1) ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタン

(52)

物。

とジオキシジフェニルスルホンより成る群から選択されたものであるところの、前記第16項記載の粉体塗装組成物。

(23)(イ) 40-90℃の範囲のガラス転移温度と2500-8500の範囲の分子量(M_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、(a)メタクリル酸グリシジルと、(b)メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとアクリル酸ブチルとアクリル酸エチルとアクリル酸2-エチルヘキシルより成る群から選ばれたエチレン不飽和モノマーと、(c)ステレンと α -メチルステレンとアクリロニトリルとメタクリロニトリルより成る群から選ばれた改質用モノマーと、のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも約8重量%から約25重量%を越えず、コポリマー中に存在する前記改質用モノマーはコポリマーの0%から約35重量%を越えないところのコポリマー。

(ウ) 約110-550の範囲の分子量を持つジ
(55)

フエノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

(エ) 少くとも1000の分子量(M_n)を持ち、130-200℃の範囲の混合物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーである流動制御剤の、混合物の少くとも約0.05重量%をなす量、
(オ) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物のゲル化時間を少くとも1分で40分を越えないものとする結果となる触媒の小重量%、前記(イ)、(ウ)、(エ)の混合物である粉体塗装組成物。

(24) 粉体塗装組成物の全量の約6-35重量%をなす顔料が含まれているところの、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

(25) 帯電防止剤の小重量%を添加されたところの、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

(26) 前記流動制御剤がコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところ

(56)

の、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

選ばれたものであるところの、前記第23項記載

- ーシクロヘキサン、2,2'-ジフェノール、
4,4'-ジフェノール、1,3-ジオキシナ
フタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メ
タン、4,4'-ジオキシジフェニルスルフイ
ド、4,4'-ジオキシジフェニルオキシド、
ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,
2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより
成る群から選ばれたジフェノールの、前記
コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8
-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、
(2) 少くとも1000の分子量(M_n)を持ち、
130-200°Cの範囲の混合物の焼付温度
に於て前記コポリマーより小さい表面張力を
持つポリマーである流動制御剤の、混合物の
少くとも約0.05重量%をなす量、
(3) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物
のゲル化時間を少くとも1分で10分を超
えないものとするに充分な触媒の小重量%、
前記(1)、(2)、(3)の混合物である粉体塗装組成
物。

(59)

フェニル)-メタン、2,2'-ビス(4-オキシ

- (31) 粉体塗装組成物の混合物の全量の約6-
3.5重量%をなす顔料を含むところの、前記第
30項記載の粉体塗装組成物。
(32) 小重量%の帯電防止剤を添加するところ
の、前記第30項記載の粉体塗装組成物。
(33) 前記流動制御剤が前記コポリマーより低
いガラス転移温度を持つアクリルポリマーである
ところの、前記第30項記載の粉体塗装組成物。
(34) 前記アクリルポリマーが、ポリ(アクリ
ル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポ
リ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群
から選ばれたものであるところの、前記第33項
記載の粉体塗装組成物。
(35) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコ
ール或はポリブロピレングリコールと弗素化脂
肪酸のエステル類より成る群から選ばれた弗素化ポ
リマーであるところの、前記第30項記載の粉体
塗装組成物。
(36) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、
ジオキシジフェニルスルホン、ビス(4-オキシ

(60)

(1) ビスフェノールA、ジオキシジフェニルス

前記(1)、(4)、(6)、(7)の混合物である粉体塗装組成物。

(38) 混合物の全量の約6-35重量%をなす顔料を含むところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(39) 小重量%の帯電防止剤を添加するところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(40) 前記流動制御剤が、コポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(41) 前記アクリルポリマーがポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれたものであるところの、前記第40項記載の粉体塗装組成物。

(42) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコール或はポリブロビレングリコールと沸騰化脂肪酸のエステル類より成る群から選ばれた沸騰化ポリマーであるところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(63)

(43) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたものであるところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(44) 前記粉体塗装組成物をなす混合物が10-100μの範囲に粒度分布を持つところの、前記第38項記載の粉体塗装組成物。

(45) 粉体塗装組成物をなす粒子の大きさの範囲が10-15μにあるところの、前記第38項記載の粉体塗装組成物。

(46)(1) 60-70℃のガラス転移温度と3000-4000の分子量(M_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、(a)メタクリル酸グリジルと、(b)メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとアクリル酸ブチルとアクリル酸エチルとアクリル酸2-エチルヘキシルより成る群から選ばれたエチレン不飽和モノマーと、(c)ステレンとα-メチルステレンとアクリロ

(64)

ニトリルとメタクリロニトリルより成る群か

前記(1)、(4)、(6)、(7)の混合物である粉体塗装組成

(iv) 塗装組成物である混合物が少くとも1分で
40分を越えないゲル化時間を持つに充分な
触媒の小重量%、

前記(i)、(ii)、(v)の混合物である粉体塗装組成物。

(vi) 混合物の6-35%が顔料であるところ
の、前記第48項記載の粉体塗装組成物。

代理人 弁護士 エルマー・イー・ウェルティ

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通	7 セイム
(2) 図面	1通	
(3) 願書副本	1通	
(4) 委任状及び訳文	各1通	
(5) 優先権証明書	1通	

6. 前記以外の発明者、特許出願人又は代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国ミシガン州サウスフィールド・
シャーロン・レイン 29395
氏名 セイムマー・ニューマン

字削除